XXX, № 1, 1977

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.333

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛИЛ- И ДИАЛЛИЛАМИНА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

А. Ц. КАЗАРЯН, К. Дж. СААКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 20 VII 1976

При взаимодействии N-алкилаллиламинов со стиролом в присутствии натрия имеет место прототропная изомеризация до N-алкилпропилиденаминов с последующим α-C-алкилированием, приводящая к диалкилированным иминам пропионового альдегида с высокими выходами [1]. При применении в этой реакции диаллиламина нами после кислотного гидролиза был выделен α,α-ди (β-фенилэтил) пропиональдегид (I) с выходом 46%, причем в отличие от N-алкилаллиламинов индивидуальный алкилированный имин и соответствующий первычный амин не были получены.

В случае аллиламина после гидролиза продукта реакции были получены β-фенилэтиламин (32%) и I (41%). Образование указанных веществ можно представить схемой, включающей в себя первоначальное N-алкилирование до N-(β-фенилэтил) аллиламина, прототропную изомеризацию последнего в N-(β-фенилэтил) пропилиденамин и его α-С-алкилирование.

$$CH_{2}=CHCH_{2}NH_{2}+CH_{2}=CHPh \xrightarrow{Na}$$

$$CH_{2}=CHCH_{2}NHCH_{2}CH_{2}Ph \longrightarrow CH_{3}CH_{2}CH=NCH_{2}CH_{2}Ph \longrightarrow$$

$$\frac{1. CH_{3}=CHPh}{2. H^{+}, H_{3}O} (PhCH_{3}CH_{2})_{3}C(CH_{3})C \xrightarrow{O} + H_{3}NCH_{3}CH_{2}Ph$$

Низкие выходы продуктов реакции по сравнению с N-алкилаллиламинами, очевидно, можно объяснить изомеризацией аллиламина до N-алкилирования.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диаллиламина со стиролом. Смесь 9,7 г (0,1 моля) диаллиламина, 20,8 г (0,2 моля) стирола, 50 мл бензола и 0,1 г натрия при перемешивании кипятили 2—3 часа. После отгонки растворителя продукт реакции гидролизовали 10% серной кислотой и экстрапировали эфиром. Получено 12,3 г (46,2%) α , α -ди (β -фентилэтил) пропиональдегида с т. кип. 181—182°/2 мм, n_D^{20} 1,5494. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 52° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [2].

Взаимодействие аллиламина со стиролом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 5,7 г (0,1 моля) аллиламина, 20,8 г (0,2 моля) стирола, 40 мл бензола и 0,1 г натрия получено 7,2 г (41%) α , α -ди(β -фенилэтил) пропиональдетида с т. кип. 181 — 182°/2 мм, n_D^{20} 1,5494. Подщелочением водно-кислотного слоя получено 3,9 г (32%) β -фениламина с т. кип. 194—195°, n_D^{20} 1,5257. Пикрат, т. пл. 165—167° [3].

ЛИТЕРАТУРА

^{1.} Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 494 (1972).

^{2.} А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим., ж., 25, 861 (1972).

^{3.} Словарь орг. соед. ИЛ, М., том 1, 1949, стр. 83.